

文章编号: 1007 - 4252 (2008) 01 - 0258 - 05

## ZnO 压电薄膜的生长与应用

孙宏明, 郭航

(厦门大学萨本栋微机电研究中心, 厦门 361005)

**摘要:** 本文实验研究了 ZnO 压电薄膜的生长与表征, 运用 XRD 和 SEM 测试了磁控溅射生长的 ZnO 压电薄膜的 C 轴择优取向生长情况和晶粒质量, 比较了 Si 覆盖在 Si 基底上的 Al 薄膜和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜三种材料衬底以及退火处理对 ZnO 薄膜的结晶质量的影响。还开发了仍然采用 Al 作为底电极但用一层 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜与 ZnO 层隔离的 MEMS 压电器件的微制造工艺, 以满足生长高质量的 ZnO 压电薄膜并与 CMOS 工艺兼容的要求。

**关键词:** ZnO 薄膜; 磁控溅射; 退火; XRD; MEMS 器件

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

### Growth and application of zinc oxide piezoelectric thin film

SUN Hong-ming, GUO Hang

(Pen - Tung Sah Research Centre in Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** This paper presents the growth and characterization of zinc oxide piezoelectric thin film. In this paper, we studied the influence of annealing process and different substrates, including silicon, aluminum layer and silicon nitride thin film on silicon, on the piezoelectric performance of ZnO thin film by using XRD and SEM to analyze C - axis orientation and crystalline quality of ZnO thin film using magnetron sputtering technology. Then we develop a fabrication process, for which the aluminum is still used as the bottom electrode but isolated from the ZnO thin film by a layer of silicon nitride thin film, to meet the requirements of the quality of the ZnO thin film growth and the compatibility with CMOS technology.

**Key words:** ZnO Film; magnetron sputtering; annealing; XRD; MEMS device

## 0 引言

ZnO 薄膜的应用研究领域涉及广泛, 如在光电应用方面的短波长发光器件和太阳能电池等的研究、纳米 ZnO 材料的研究<sup>[1,2]</sup>、以及压电应用方面的声表面波和体声波共振器件方面的研究等<sup>[3,4]</sup>。ZnO 材料被用作压电薄膜, 具备较高的机电耦合系

数和低介电常数。目前制备 ZnO 薄膜一般利用金属有机化学汽相沉积 (MOCVD)、溶胶凝胶以及磁控溅射等技术<sup>[5]</sup>。考虑成本和性价比, 本文研究利用磁控溅射技术生长的高度 C 轴择优取向的 ZnO 压电薄膜以用在一些 MEMS 传感器件和执行器中。在磁控溅射生长工艺中, 衬底材料对其上面生长的

收稿日期: 2007 - 07 - 20; 修订日期: 2007 - 09 - 22

基金项目: 厦门大学引进人才科研启动基金资助。

作者简介: 郭航 (1967 - ), 男, 博士, 副教授 (E-mail: hangguo@xmu.edu.cn)。

ZnO 的结晶质量有影响,尤其是压电器件的底电极作为衬底会影响到压电薄膜的生长,从而降低 ZnO 晶体的 C 轴择优取向以及压电特性。同时,在 IC 半导体工艺中,Al 金属是最常用的接触互连材料,为了实现压电器件和电路的芯片集成,考虑到 MEMS 加工与 CMOS 工艺的兼容性,Al 材料将被作为 ZnO 压电器件的底电极。目前,国内外已有许多关于 ZnO 压电薄膜的研究<sup>[3,4,6]</sup>,但多数都对电极的讨论较少或采用其它材料,如 Pt 和 Au 等作为电极<sup>[6]</sup>,以 Al 作为基底生长具有一定厚度的高驱动能力的 ZnO 压电薄膜的相关研究却很少,并且对于 Al 作为底电极的压电器件的制备和研究也非常少,因此本文首先研究不同衬底其中包括 Al 材料衬底以及退火处理对 ZnO 薄膜质量的影响,同时为了解决 Al 材料底电极会降低磁控溅射生长的 ZnO 薄膜的压电性能这个问题,本文通过实验研究开发了仍然采用 Al 作为底电极但用一层 SiN<sub>y</sub> 薄膜与 ZnO 层隔离的 MEMS 压电器件的微制造工艺,以满足生长高质量的 ZnO 压电薄膜并与 CMOS 工艺兼容的要求。

## 1 ZnO 压电薄膜的生长

利用磁控溅射技术生长的 ZnO 薄膜,应具有一定厚度,以达到较高的声-电转换效率,同时 ZnO 薄膜应具有良好的 C 轴择优取向特性和致密的晶体结构,从而满足 ZnO 压电器件的性能要求<sup>[3]</sup>。因此,实验中生长 ZnO 薄膜的磁控溅射设备在溅射过程中采用纯 Zn 靶材料,衬底温度为 200℃,靶距为 8cm,氩氧比 (Ar:O<sub>2</sub> = 1:2),溅射功率为 200W,分别在不同衬底上溅射厚度为 1~1.5μm 的 ZnO 薄膜。衬底材料分别为 n 型 Si(100)基底、n 型 Si(100)基底上溅射 Al 膜 (厚度为 300nm) 和 n 型 Si(100)基底上生长 SiN<sub>y</sub> 薄膜 (厚度为 1μm)。溅射完成后取部分样品在纯氧环境下进行 450℃ 退火处理 30 分钟,并自然降温。而后取各自的样品进行表征并比较。

## 2 SEM 与 XRD 表征实验

为了直观观察 ZnO 晶体质量情况,利用电镜扫描拍摄薄膜的断面图片。如图 1 至图 3 所示的为各种不同衬底上生长的 ZnO 薄膜在同样溅射条件下不同处理后的 SEM 断面形貌图,通过比较可发现退

火处理对在 Si 衬底上的 ZnO 薄膜的 Z 轴取向有明显的改善。退火后在厚度为 300nm 的 Al 薄膜上生长的 ZnO 晶体与 Al 材料的接触界面粗糙且不整齐,但在 Si 和 SiN<sub>y</sub> 上生长的晶体界面较整齐。这表明利用磁控溅射在 Al 材料衬底上生长 ZnO 薄膜后,退火处理提高 Al 金属的活性从而对其上表面生长的 ZnO 薄膜有负面影响。

接下来利用 X 射线衍射 (XRD) 实验对三种衬底的 ZnO 样品进行晶体质量的分析<sup>[7]</sup>,图 4 至图 6 为不同衬底样品以及退火处理前后的 ZnO 晶体的 XRD 衍射谱,从图中可以看出,三种不同衬底上生长的 ZnO 在 (002) 晶面方向上的择优取向情况不同。

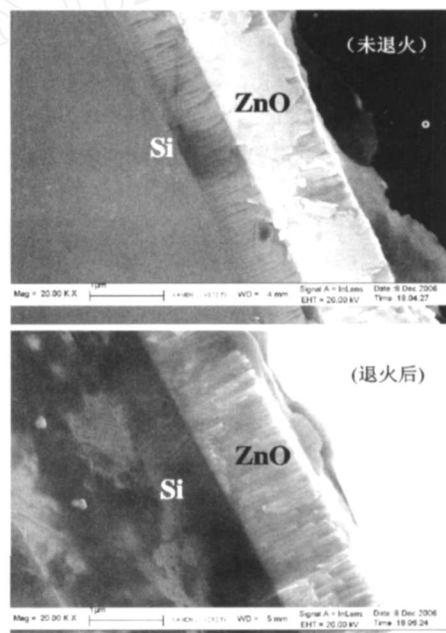


Fig 1 SEM images of ZnO films on silicon substrate

图 1 Si 衬底上生长的 ZnO 薄膜 SEM 图

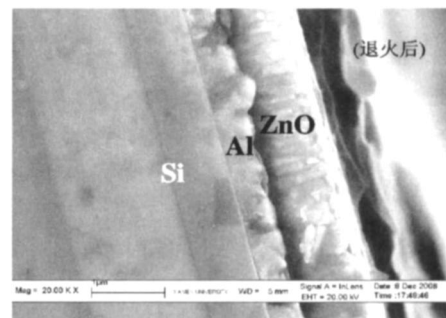


Fig 2 SEM image of ZnO films on Al layer (after annealing)

图 2 Al 薄膜上生长的 ZnO 退火处理的 SEM 图

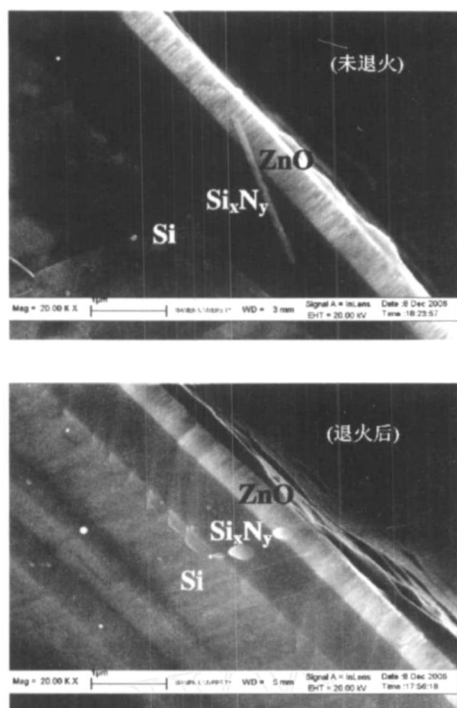
Fig 3 SEM images of ZnO films on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin film图 3  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上生长的 ZnO 薄膜 SEM 图

图 4 为直接在 Si 基底生长的 ZnO 薄膜退火处理前后的 XRD 衍射谱, 谱中表现为在 (002) 晶面的衍射峰最强, 分别在 (200)、(110) 和 (103) 晶面方向出现三个较强侧峰。退火处理后, (002) 晶面的衍射峰对其它方向的抑制作用明显, 说明在单晶硅上溅射 ZnO 退火处理使得结晶质量和取向性变好。

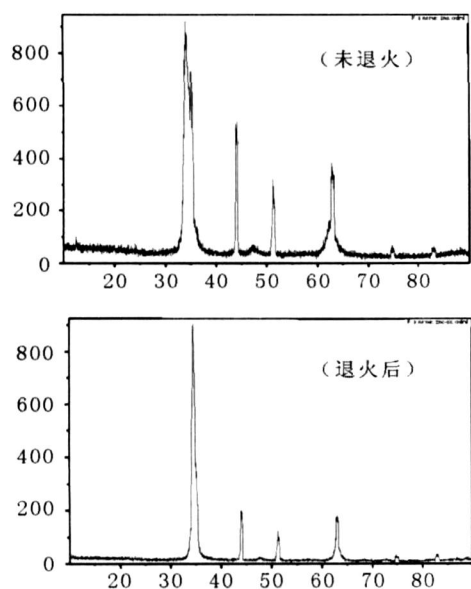


Fig 4 ZnO grown on silicon substrate

图 4 Si 衬底上直接生长的 ZnO

图 5 是在溅射有 300nm 厚的 Al 金属薄膜上生长的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图, 图谱表现的衍射峰与直接在 Si 基底生长的 ZnO 相似, 但退火后新出现 (100)、(101) 峰, 该现象表明在 Al 金属上溅射, 其它方向还有生长, 取向效果不好, 同时由于 Al 金属的熔点较低, 在温度较高的退火处理下活性变强从而降低了 ZnO 薄膜的结晶质量。

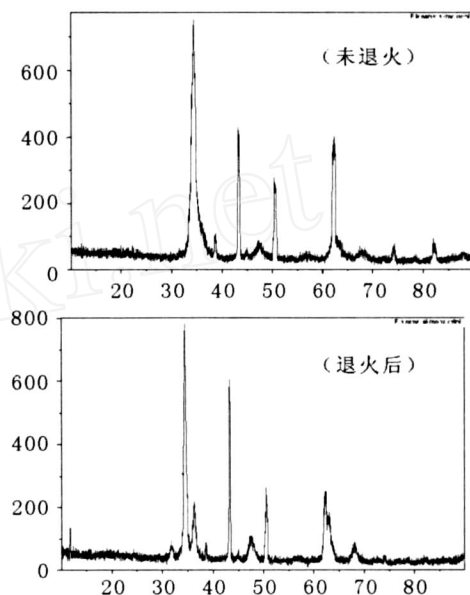


Fig 5 ZnO grown on aluminum layer

图 5 Si 基底上镀有 Al 膜再生长 ZnO

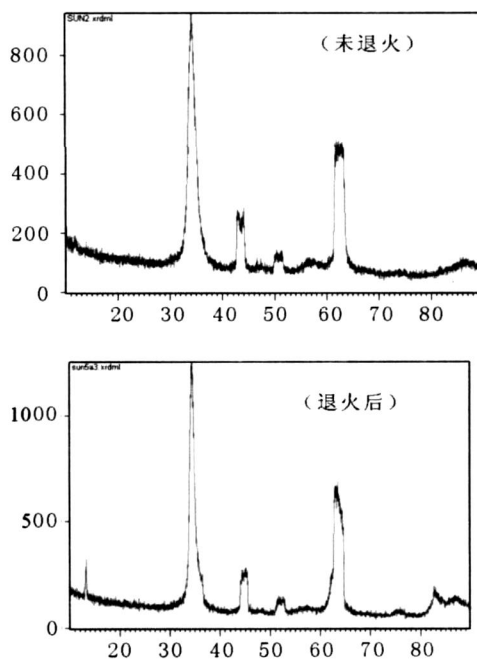


Fig 6 ZnO grown on silicon nitride thin film

图 6 Si 基底上沉积  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上生长的 ZnO

图 6所示的为在低应力  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上生长的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图,与前两种衬底相比,该谱表现为只有 (103)侧峰较强,说明 (002)方向择优生长取向性比较好,在退火后主峰加强,结晶质量有所改善。

利用 Scherrer公式,通过 X射线衍射峰的半高宽 (FWHM)来估算晶粒尺寸的大小。表 1 列举了三种不同衬底上生长的 ZnO在 (002)晶面方向上的晶粒尺寸。该结果表明在 Al薄膜上生长的晶体晶粒尺寸最大,在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上生长的晶粒尺寸最小,退火后,晶面间距都变小,并且晶粒尺寸变大。在 Al薄膜上的晶粒尺寸变大也可能是引起其它晶面生长的导致因素,从而降低了晶体质量。

表 1 ZnO 晶体 (002)晶向的晶粒尺寸

Table 1 Size of crystalline grain in (002) direction

不同衬底	条件	晶面间距 $d(\text{nm})$	晶粒均径 $D(\text{nm})$
Si	未退火	0.283	17.9
	退火	0.279	22.7
Si + Al	未退火	0.281	20.5
	退火	0.279	32.8
Si + $\text{Si}_3\text{N}_4$	未退火	0.284	12.6
	退火	0.283	14.9

### 3 ZnO 压电薄膜器件的微制造

通过表征的结果可以看出,利用 Al金属材料作为底电极的 ZnO 压电器件的 ZnO 薄膜质量较差,因此其压电性能会有不同程度的降低。一般为了避免电极材料对生长过程的负面影响,都采用其它的电极材料,如 Pt Au 等<sup>[6]</sup>。但随着 MEMS技术的发展,ZnO压电薄膜器件的制作与 CMOS 工艺的兼容性问题越来越多地被考虑在器件的设计中,而 Al金属作为互连线和接触的材料在 CMOS工艺中被广泛使用。在 ZnO 薄膜 MEMS器件的微制造过程中,采用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为衬底来生长压电薄膜以避免在 Al薄膜上生长 ZnO 的工艺,且能提高压电薄膜的生长质量。如图 7所示为利用 MEMS技术微制造 ZnO压电薄膜器件的工艺流程,首先利用 LPCVD在 Si基片上沉积一层厚度约为  $1\mu\text{m}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜,然后进行图形转移、光刻以及体硅刻蚀等工艺加工出薄膜结构,再利用热氧化法在硅侧面生成厚度约为  $300\text{nm}$  的  $\text{SiO}_2$  绝缘层,在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上磁控溅射沉积一层厚约为  $1$

$5\mu\text{m}$  的 ZnO 薄膜,并进行退火处理,最后在两面溅射 Al金属作为电极,再经过 450 集中退火 15 分钟,最后可以得到如图 7(d)所示的结构。

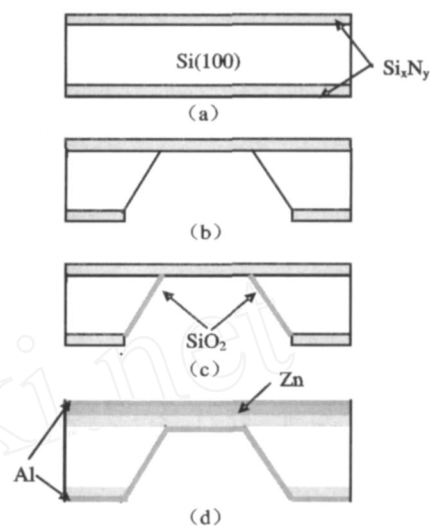


Fig 7 MEMS fabrication process of ZnO piezoelectric device

图 7 ZnO 压电薄膜器件微制造工艺

图 8所示的是经过图 7所描述的微制造工艺加工出的未切割的 ZnO 压电薄膜器件,其中图 (a)中的 ZnO 未进行退火处理;图 (b)中的 ZnO 经 450 退火处理,薄膜中央有下凹的边缘轮廓,这是在退火过程中由薄膜热应力引起的变形所导致,因此在提高 ZnO 晶体质量的同时,还需要考虑整体结构的应力影响。

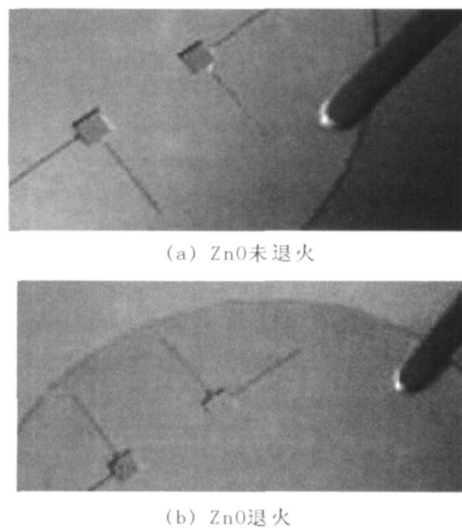


Fig 8 Picture of uncut piezoelectric device fabricated by MEMS

图 8 MEMS制造的压电器件未切割实物图

以上所制造的微结构的特点是避免 Al 底电极材料和 ZnO 压电薄膜的直接接触,从而降低了薄膜质量生长受衬底影响的不良因素,利用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜作为衬底结构,其弹性模量大,与压电薄膜复合具备很好的机械性能。利用 MEMS 技术可以在薄膜上制造通孔,使底电极与芯片表面 IC 的相应电极相连,以完成 MEMS 器件与 IC 的集成。该结构可用于多种 MEMS 器件,包括压电式微加速度计、薄膜体声波共振器 (FBAR) 以及微麦克风等。

## 4 结论

本文实验研究了磁控溅射法在不同衬底上生长 ZnO 薄膜,并分别进行 XRD 表征及 SEM 断面分析。通过比较得出  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜作为衬底在其上生长的 ZnO 结晶质量优于 Si 和 Al 衬底,且退火后的薄膜质量也优于 Al 衬底。在此基础上,开发了采用 Al 材料作为底电极但用一层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜与 ZnO 层隔离的 MEMS 器件的微制造工艺。

## 参考文献:

- [1] Özgür Ü, *et al* A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices [J]. **Journal of Applied Physics**, 2005, 98: 041301.
- [2] Pu Xian Gao, Zhong L Wang Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide [J]. **Journal of Applied Physics**, 2005, 97: 044304.
- [3] Day - Shan Liu, *et al* The Preparation of Piezoelectric ZnO Films by RF Magnetron Sputtering for Layered Surface Acoustic Wave Device Applications [J]. **Japanese Journal of Applied Physics**, 2006, 45: 3531 - 3536.
- [4] Qing - Xin Su, *et al* Thin - Film Bulk Acoustic Resonators and Filters Using ZnO and Lead - Zirconium - Titanate Thin Films [J]. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, 2001, 49: 769 - 778.
- [5] 汪雷. ZnO 薄膜生长技术研究最新进展 [J]. **材料导报**, 2002, 16: 33 - 36.
- [6] 杨楚威. 硅微压电传声器的研究 [D]. 中国科学院声学研究所硕士学位论文, 2003.
- [7] RF 磁控溅射法制备 ZnO 薄膜的 XRD 分析 [J]. **理化检验 - 物理分册**, 2006, 42 (1): 19 - 22.
- [1] Özgür Ü, *et al* A Comprehensive Review of ZnO Materials